Gouvernement du Canada
Service canadien des forêts

Government of Canada
Canadian Forestry Service

Résidus de fénitrothion dans certains éléments d'une fôret de conifères après épandage aérien de mélanges extemporanés contenant du Triton®X-100

K.M.S. Sundaram et R. Nott

Rapport d'information FPM-X-65F
Institut pour la répression des ravageurs forestiers

FPMI

85-3562

LÉGENDE DE LA PAGE COUVERTURE:

Le devenir des pesticides dans l'environnement forestier.

RÉSIDUS DE FÉNITROTHION DANS CERTAINS ÉLÉMENTS D'UNE FORÊT DE CONIFÈRES APRÈS ÉPANDAGE AÉRIEN DE MÉLANGES EXTEMPORANÉS CONTENANT DU TRITON® X-100

K.M.S. SUNDARAM ET R. NOTT

INSTITUT POUR LA RÉPRESSION DES RAVAGEURS FORESTIERS

SERVICE CANADIEN DES FORÊTS

AGRICULTURE CANADA

1984

RAPPORT D'INFORMATION FPM-X-65F

©Ministre des Approvisionnements et Services Canada, 1984

N° de catalogue: Fo46-16/65F

ISSN: 0827-1119

ISBN: 0-662-93345-1

Des exemplaires supplémentaires du présent rapport peuvent être obtenus auprès des:

Services de liaison et d'information
Institut pour la répression des ravageurs forestiers
Service canadien des forêts
Gouvernement du Canada
C.P. 490
Sault-Ste-Marie (Ontario)
Canada, P6A 5M7

This publication is also available in English under the title *Fenitrothion residues in selected components of a conifer forest following aerial application of tank mixes containing Triton® X-100.*

RÉSUMÉ

La distribution, la persistance et le devenir du fénitrothion dans le feuillage du sapin baumier *(Abies balsamea* [L.] Mill.), la litière et le sol ont été étudiés dans une forêt de conifères près de Charlo, au Nouveau-Brunswick, en 1982, après épandage aérien de préparations de l'insecticide sous forme d'émulsions aqueuses ou partiellement à base d'huile incorporant un émulsifiant nouvellement commercialisé, le Triton® X-100. Ces préparations ont été pulvérisées séparément à deux reprises à la dose de 210 g/ha d'ingrédient actif sur deux parcelles. L'analyse d'échantillons prélevés avant l'épandage a révélé la présence, dans le milieu, d'une certaine concentration de fénitrothion. L'efficacité de la dispersion et du dépôt, mise en évidence sur des cartes Kromekote®, a varié sous l'action des facteurs physiques et environnementaux. Les plus fortes concentrations de fénitrothion décelées dans le feuillage se chiffrent à 660 et 820 parties par milliard (masse à l'état frais) pour le premier et le second arrosages avec l'émulsion à base d'huile cyclosol. Les valeurs correspondantes pour l'émulsion aqueuse sont de 1869 et 1720 parties par milliard. Les concentrations des résidus ont diminué rapidement au début, puis se sont maintenues à un faible niveau par la suite. Cinq jours après le deuxième arrosage, les concentrations de fénitrothion variaient entre 230 et 380 pour l'émulsion à base d'huile et entre 640 et 710 parties par milliard pour l'émulsion aqueuse. Seulement de faibles concentrations ont été mesurées dans la litière et dans le sol. Les plus fortes concentrations (à l'état frais) obtenues dans la litière après les deux arrosages se situaient entre 130 et 290 avec le mélange des deux réservoirs. Les concentrations dans le sol ont été plus faibles avec l'émulsion à base d'huile, variant entre 130 et 140 parties par milliard (masse à l'état frais), qu'avec les émulsions aqueuses où elles se situaient entre 350 et 480 parties par milliard. Des fluctuations des concentrations ont été observées pour tous les substrats étudiés, probablement en raison de la contamination due à la dérive provenant d'arrosages opérationnels réalisés sur des terrains voisins, de sorte que l'insecticide est demeuré présent à des concentrations importantes, au-delà de la période d'échantillonage de cinq jours après l'arrosage.

ABSTRACT

Studies on distribution, persistence, and fate of fenitrothion in balsam fir *[Abies balsamea* (L.) Mill.] foliage, forest litter, and soil were conducted in a coniferous forest near Charlo, New Brunswick in 1982, after the aerial application of aqueous and partly oil-based emulsion formulations of the insecticide prepared by mixing with the newly introduced emulsifier Triton® X-100. The formulations were sprayed separately twice each at 210 g AI/ha over two blocks. Analysis of prespray samples indicated the presence of background levels of fenitrothion. Spray distribution and collection efficiency obtained on Kromekote® card-glass plate collection units varied due to physical and environmental factors. With the oil-based cyclosol emulsion, the highest concentrations of fenitrothion that were detected in foliage were 660 and 820 ppb (fresh weight) for the first and second applications respectively. The corresponding values for the aqueous emulsion were 1869 and 1720 ppb. The residue levels initially decreased rapidly, but persisted at low concentrations thereafter. Five days after the second application, the concentrations of fenitrothion in foliage ranged from 230-380 with the oil-based emulsion and 640-710 ppb with the aqueous emulsion. Only low levels of residue were detected in forest litter and soil. The highest postspray concentrations in litter (fresh weight) for both applications ranged from 130 to 290 with both tank mixes. The concentrations in soil were lower with the oil-based emulsion and ranged from 130-140 ppb (fresh weight) whereas with the aqueous emulsion, the residue levels were higher, ranging from 350 to 480 ppb. The concentration levels in all the substrates studied fluctuated, possibly due to contamination by drift from neighbouring operational sprays and consequently

TABLE DES MATIÈRES

	Page
RÉSUMÉ	i
ABSTRACT	i
INTRODUCTION	1
MATÉRIEL ET MÉTHODES	1
Site expérimental	1
Pulvérisation	1
Évaluation au sol du dépôt de produit pulvérisé	1
Échantillonnage du feuillage, du sol et de la litière pour le dosage des résidus	3
Préparation et analyse des échantillons	5
Préparation des échantillons	5
Teneur en humidité	5
Teneur en cendres	5
Extraction par solvant	5
Épuration sur colonne	5
Chromatographie en phase gazeuse	5
Échantillons dopés et blancs	6
Seuil de détection de l'insecticide	6
RÉSULTATS ET DISCUSSION	6
Dépot du produit pulvérisé	6
Persistance du fénitrothion	8
Feuillage du sapin baumier	8
Résidus dans la litière forestiere	12
Résidus dans le sol forestier	12
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS	13
REMERCIEMENTS	14
RÉFÉRENCES	14

INTRODUCTION

Depuis 1963, le fénitrothion (thiophosphate de 0,0-diméthyle de 0-(méthyl-3-nitro-4) phényle) est l'insecticide de choix pour la lutte contre la tordeuse des bourgeons de l'épinette *(Choristoneura fumiferana* [Clem.]) dans l'est du Canada. Cet insecticide est habituellement appliqué par voie aérienne à raison de 2 x 210 g d'ingrédient actif (i.a.)/ha sous forme d'émulsion aqueuse ou de préparation huileuse.

Au printemps 1982, à la suite des recommandations formulées dans le rapport du groupe d'étude Spitzer (1982), la province du Nouveau-Brunswick (N.-B.) a temporairement interdit l'emploi en foresterie de l'émulsifiant Atlox 3409F qui était couramment utilisé. Cette mesure a amené l'Institut pour la répression des ravageurs forestiers (IRRF) à mettre sur pied un programme de coopération appelé "Plan d'action". Ce plan nécessitait la participation de plusieurs organismes fédéraux et provinciaux et de plusieurs fabricants de pesticides pour la mise au point et l'expérimentation sur le terrain de nouvelles préparations de fénitrothion contenant des émulsifiants acceptables autres que l'Atlox 3409F. Les deux mélanges extemporanés proposés qui contiennent du Triton® X-100 (octylphénoxynonaéthoxyéthanol, agent tensioactif non ionique fabriqué par Rohm et Hass) ont été mis au point et expérimentés sur le terrain au N.-B. pendant l'été 1982. Le présent rapport résume les études sur la chimie environnementale réalisées dans le cadre du programme d'épandage expérimental visant à évaluer la répartition, la persistance et le devenir de l'insecticide dans des échantillons de feuillage de sapin baumier *Abies balsamea* [L.] Mill.), de sols forestiers et de litière forestière.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Site expérimental

Pour tester les nouvelles préparations expérimentales de fénithrothion contenant du Triton® X-100, on a choisi deux blocs de 50 ha (1000 m x 500 m), C1 et C2, dans une forêt mixte de conifères matures (rapport conifères à feuillus environ 75:25 avec couvert fermé à plus de 90%) situés à environ 35 km au sud-ouest de Charlo, N.-B. à 47°50'N et 66°30'O. Les parcelles devant servir à l'étude de la chimie des résidus s'étendaient sur une surface d'environ 2000 m^2 délimitée par un rayon d'environ 25 m au centre de chaque bloc de 50 ha. Dans chaque parcelle, on a choisi au hasard sur un transect d'environ 14,0 m de hauteur, présentant un DHH de 16 cm et un feuillage en bon état. Les arbres ainsi choisis ont été marqués avec un ruban en plastique et identifiés par un numéro allant de 1 à 7, inscrit à la peinture fluorescente. Pour favoriser l'exposition au nuage d'insecticide, on a enlevé la végétation au sol et les arbres dans un rayon de 5 m environ. Dans le même secteur de chaque bloc on a établi une parcelle de sol (environ 3 x 5 m) et une parcelle de litière forestière (environ 5 x 5 m) entièrement exposées.

Pulvérisation

Les préparations à tester contenant le Triton® X-100 ont été pulvérisées par le personnel de l'IRRF à partir de l'avion fourni par la Forest Protection Limited (FPL). Chaque bloc a été traité 2 fois, à 5 jours d'intervalle. L'émulsion de fénitrothion à base d'huile (préparation n°1) a été pulvérisée sur le bloc C1. L'émulsion aqueuse pure (préparation n°3) a été pulvérisée sur le bloc C3. La composition de chaque mélange extemporané (% en volume), la dose d'i.a./ha, le débit et la préparation utilisée sur chaque bloc sont indiqués au Tableau 1. Le type d'avion, les conditions de pulvérisation et les conditions météorologiques correspondant à chaque traitement sont indiqués au Tableau 2.

Évaluation au sol du dépôt de produit pulvérisé

Deux plaquettes de verre (7,5 cm x 5,0 cm) et une carte Kromekote® (10 cm x 10 cm), montées sur une plaque pliante en aluminium (unité d'échantillonnage) (Randall, 1980), ont été utilisées pour évaluer la dimension

Tableau 1. Préparations de fénitrothion à pulvériser utilisées pour les études expérimentales effectuées en 1982 près de Charlo, N.-B.

Préparation No.	Bloc No.	Ingrédients (%v)	Taux d'application (L/ha)	Dose (g/ha)
1	C1	Fénitrothion[1] (conc.) 11,0, Triton X-100[2] 2,8, Cyclosol 63[3] 24,0, eau 61,2 et colorant rhodamine[4] 1,0	1,5	210
3	C3	Fénitrothion (conc.) 11,0 Triton X-100 13,7, eau 74,3 et colorant rhodamine 1,0	1,5	210

[1]Novathion® (techn.) fourni par Cheminova, Lemvig, Denmark, a/s Win Chemicals, Toronto, Ont.
[2]Rohm et Haas Canada Inc., West Hill, Ontario.
[3]Shell Canada Chem. Co. Ltd., Toronto, Ontario.
[4]Allied Chemicals, Morristown, New Jersey, U.S.A.

Tableau 2. Données sur les conditions de pulvérisation et les conditions météorologiques*.

Détails	C1		C3	
	1er traitement	2e traitement	1er traitement	2e traitement
Date du traitement (juin 1983)	12	17	12	17
Heure de la pulvérisation (h) (HA)	2100	0745	0735	0655
Type d'avion	C[1]	C	C	C
Vitesse de l'avion (km/h)	160	160	160	160
Hauteur au-dessus du couvert (m)	30	30	30	30
Pulvérisateur	MA[2]	MA	MA	MA
Débit (L/min)	23,7	23,7	23,7	23,7
Vitesse du vent (km/h) (à 10 m d'altitude)	3±2	3±1	3±2	3±1
Direction du vent	OSO	NO	OSO	OSO
Temp. (°C) (moyenne de la temp. à 10 m et à 1 m)	15,5	11,1	13,3	11,7
H.r. (%)	71	75	80	87

*La plupart des données ont été fournies par M. Leo Cadogan.
[1]Cessna 188.
[2]Quatre Micronair (MA) AU 3000 (Micronair Aerial Ltd., Sandown, Angleterre) avec angle des pales réglé à 30°.

des gouttelettes et la quantité de produit déposée. Avant chaque traitement, 48 unités d'échantillonnage avec carte Kromekote® et plaquettes de verre sur supports d'aluminium étaient placées dans chaque parcelle, à environ 15 cm au-dessus du sol. Les unités d'échantillonnage, placées dans les parcelles une demi-heure avant l'épandage de l'insecticide, étaient réparties de la façon suivante:

Parcelle de litière:	4 unités d'échantillonnage (N,S,E et O)
Parcelle de sol:	4 unités d'échantillonnage (N,S,E et O)
Arbre échantillon:	2 unités d'échantillonnage par arbre (7 arbres)
Espace ouvert:	26 unités d'échantillonnage disposées au hasard dans la parcelle

On s'est bien assuré que la surface des unités d'échantillonnage n'était pas cachée par la végétation au sol.

Une heure après la pulvérisation, les unités d'échantillonnage ont été transportées directement dans un laboratoire sur le terrain où l'on a recueilli le dépôt en lavant les plaquettes de verre avec 3 x 5 mL d'acétate d'éthyle qualité pesticide. Les éluats ont été conservés dans des bouteilles de couleur ambre fermées hermétiquement; les échantillons ont été gardés à l'abri de la chaleur et de la lumière jusqu'à leur transport au laboratoire des pesticides de l'IRRF, à Sault-Sainte-Marie (Ontario).

Dans ce laboratoire, on a d'abord déterminé la teneur en i.a. des éluats par chromatographie en phase gaz-liquide (CGL). On a séché doucement les échantillons jusqu'à siccité complète à l'aide d'un évaporateur rotatif. Puis, les résidus ont été repris dans du méthanol en vue du dosage colorimétrique du colorant rhodamine.

Les cartes Kromekote® ont été examinées sous verre grossissant et les taches des gouttelettes ont été enregistrées. Les gouttelettes ainsi dénombrées ont été classées suivant leur grosseur, et leur distribution a été calculée à partir des valeurs du facteur d'étalement (F.E.). On a alors calculé la densité de gouttelettes (nombres de gouttelettes par cm^2) ainsi que le DMN, le DMV, le D_{max}, le D_{min} et le dépôt en volume, exprimé en mL/ha (Tableau 3).

Échantillonnage du feuillage, du sol et de la litière pour le dosage des résidus

Des échantillons de feuillage (extrémité des branches de 25 à 30 cm) ont été prélevés au hasard au milieu de la cime de chacun des arbres choisis comme échantillons. Les nouvelles pousses ont été enlevées des branches coupées; les aiguilles et les rameaux tendres qui les portaient ont été découpés et mis dans des sacs en plastique étiquetés, fermés hermétiquement et placés immédiatement dans des glacières en Styrofoam garnies de sacs de glace. Ces échantillons ont ensuite été transportés au laboratoire sur le terrain où ils ont été congelés à -20°C jusqu'à l'analyse.

Le sol de la parcelle était composé de terreau sableux dont le pH s'élevait à 6,2-6,5. À chaque prélèvement, on a aussi extrait, au hasard, 20 carottes (2,5 cm de diamètre) de 1 cm de hauteur, de la couche superficielle du sol. Ces carottes ont été enveloppées dans du papier d'aluminium, puis manipulées de la même façon que le feuillage.

Des échantillons de litière ont aussi été prélevés au hasard dans la parcelle de litière (une carotte par période d'échantillonnage) à la même fréquence que les échantillons de sol, par enfoncement dans le sol d'une carotteuse (cadre métallique de 15,5 cm x 15,5 cm x 5,0 cm [hauteur]) conçue au laboratoire qui est ensuite vidée à l'aide d'une spatule propre. Les échantillons ont ensuite été manipulés de la même façon que le sol.

Tableau 3. Données relatives au dépôt des préparations de fénitrothion contenant du Triton® X-100*†.

Détails	C1		C2	
	1er traitement	2e traitement	1er traitement	2e traitement
Gouttes/cm^2	12	13	4.4	21
D_{min} (µm)	6	4	6	4
D_{max} (µm)	114	138	114	130
Intervalle modal en nombre (µm)	25-40	-	20-30	20-30
Intervalle modal en volume (µm)	65-90	110-160	-	100-130
DMN (µm)	30	34	21	30
DMV (µm)	58	99	46	44
Vol. (moy.) de produit déposé (dénombrement des taches) (mL/ha)	66	100	9	90
Pourcentage (moy.) de produit déposé (dénombrement des taches)	4,40	6,67	0,61	6,0
Masse (moy.) de produit déposé (colorimétrie) (g i.a./ha)	4,82	10,39	2,80	11,9
Pourcentage (moy.) de produit déposé (colorimétrie)	2,30	4,95	1,33	5,67
Masse (moy.) de produit déposé CGL) (g i.a./ha)	0,67	2,17	5,48	6,88
Pourcentage (moy.) de produit déposé	0,32	1,03	2,61	3,28

*Données fournies par A. Sundaram.

†Données obtenues uniquement à partir des unités d'échantillonnage placées dans la parcelle d'étude chimique, par conséquent les valeurs enregistrées ne sont pas représentatives de l'ensemble du bloc de 50 ha.

Préparation et analyse des échantillons

Préparation des échantillons

Tous les échantillons ont été transportés au laboratoire des pesticides de l'IRRF dans un congélateur (-20°C), puis ils ont été conservés tels quels, à la même température, jusqu'à l'analyse.

(i) Feuillage: avant l'analyse, on a laissé dégeler les échantillons; on les a bien mélangés à l'aide d'un hachoir à bol Hobart. Les échantillons de feuillage ainsi hachés ont été remis dans des sacs en plastique fermés hermétiquement et congelés à -20°C.

(ii) Litière et sol: Une fois dégelé, chaque échantillon a été soigneusement débarrassé des pierres, des rameaux ou autres matériaux durs, puis bien mélangé au moyen d'un appareil Hobart ou à l'aide d'une spatule, et conservé comme les échantillons de feuillage.

Teneur en humidité

Des fractions (2 x 10 g) d'échantillons de feuillage, de sol et de litière bien mélangés ont été pesées, séchées au four thermostatique à 105°C pendant 16 h, puis refroidies et pesées de nouveau (AOAC, 1955).

Teneur en cendres (litière et sol)

La substance séchée à l'étuve a été mise au four électrique à 500°C pendant 18 h, puis refroidie et pesée de nouveau.

Extraction par solvent

(i) Feuillage: 40,0 g d'échantillon haché additionnés de 150 mL d'acétate d'éthyle (Caledon Chemicals ou Fisher Scientific) ont été homogénéisés pendant 5 minutes dans un mélangeur Brinkman Polytron. Le mélangeur a été rincé au solvant et la masse totale du mélange a été notée (environ 240 g).

(ii) Litière et sol: 40,0 g des échantillons bien mélangés additionnés de 150 mL d'acétate d'éthyle ont été passés au mélangeur Waring pendant 5 minutes. Le mélangeur a été rincé au solvant et la masse totale du mélange a été notée (environ 240 g).

Épuration sur colonne

Des fractions d'extraits équivalant à 1 g d'échantillon (5 mL) ont été prélevées, concentrées jusqu'à environ 1 mL, puis tranférées quantitativement dans des minicolonnes (pipettes Pasteur, Fisher Scientific 13-678-8) contenant au fond une couche de laine de verre, au centre 0,4 g d'un mélange de charbon neutre et de poudre de cellulose (4:10) et, sur le dessus, 1 g de Na_2SO_4 anhydre. Ces mini-colonnes ont été reliées à des tubes de verre servant de réservoir à l'aide de tubes en Tygon® (55 cm x 8 mm d.i.). On a laissé les fractions descendre dans la colonne sous l'action de la gravité, puis on les a éluées avec 35 mL d'une solution contenant 25% d'acétate d'éthyle dans du toluène (v/v). Les éluats ont été recueillis dans des récipients nettoyés à l'avance, puis concentrés jusqu'à 5 mL au moyen d'un Rotovapor Buchii®. Chaque concentré a été transféré quantitativement dans un tube à centrifuger et de nouveau concentré, cette fois jusqu'à 1,0 ou 0,5 mL, sous un courant de N_2 anhydre. Les tubes de concentré ont été bouchés hermétiquement et conservés à 4°C jusqu'à l'analyse.

Chromatographie en phase gazeuse

On s'est servi d'un chromatographe gazeux Hewlett Packard HP 5840A NP-FID muni d'une colonne de verre de 6 pi x 4 mm d.i. garnie avec 1,5% de OV-17-1, 95% de OV-210

sur du Chromosorb W HP (grain 80/100). Le débit du gaz porteur (He) a été réglé à 40 mL/min et la température, maintenue à 200°C.

Échantillons dopés et blancs

On a introduit des échantillons dopés et des blancs dans chaque lot d'échantillons après l'équilibrage et particulièrement à l'étape de l'extraction et de l'épuration sur colonne, pour évaluer le rendement obtenu dans les conditions expérimentales décrites. Pour les 3 types de substrat (feuillage, litière et sol), on a obtenu un rendement de 81 ± 7% pour un enrichissement de 0,1 et de 1,0 ppm, avec un échantillon de 40 g.

Seuil de détection de l'insecticide

Le seuil de détection de l'insecticide était de 0,01 µg/mL de l'extrait final à injecter. Cette quantité équivaut à 0,01 µg/g de l'échantillon tel qu'il se présente au moment du prélèvement. Comme la teneur en humidité varie selon le substrat, on a calculé le seuil de détection minimal (SDM) en masse humide (échantillon tel quel) et les SDM en masse sèche (échantillon séché à l'étuve) qui s'élèvent respectivement à 0,01 µg/g et 0,5 µg/g. Les concentrations comprises entre 0,01 µg/g (10 ppb) et 0,007 µg/g (en masse humide) ont été assimilées à des traces (T) et les valeurs inférieures à 0,007 µg/g (7 ppb) sont indiquées comme non décelables (ND) dans le présent rapport.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dépot du produit pulvérisé

En ce qui concerne les opérations de répression de la tordeuse des bourgeons de l'épinette (TBE), il faut optimaliser les 3 facteurs suivants pour maximiser la destruction des insectes: a) densité du jet pulvérisé, b) dimension des gouttelettes à la cible et c) concentration de l'i.a. dans le mélange à pulvériser. Les 2 premiers facteurs déterminent la quantité de produit qui entre en contact avec l'insecte, de manière directe ou de manière indirecte (par exemple, lorsque l'insecte se déplace et se nourrit). Le dernier facteur détermine l'effet létal du traitement. Si l'on considère que le dépôt du produit sur les unités d'échantillonnage est fonction de (a) et de (b) (c étant constante [Tableau 1]), la préparation n° 3 (émulsion aqueuse) (Tableau 1) donne la même densité de gouttelettes (moyenne des 2 traitements) au niveau du sol (12,7 gouttes/cm^2) que la préparation à base d'huile (12,5 gouttes/cm^2) (Tableau 3). Cependant, avec la préparation aqueuse, la gamme de dimension des gouttelettes est plus étroite (l'écart entre le DMN et le DMV est moins grand que dans le cas de la préparation à base d'huile). Les valeurs de l'intervalle modal en nombre et en volume sont aussi comparativement moins élevées, ce qui confirme que le dépôt de la préparation n° 3 a produit les résultats escomptés pour améliorer l'efficacité du traitement.

Il est très probable que la préparation n° 1, à cause de la volatilité du Cyclosol qu'elle contient, ait donné un pourcentage élevé de très petites gouttelettes au-dessus du couvert. Comme ces petites gouttelettes présentent un rapport surface/volume élevé, elles ont pu s'évaporer rapidement et une grande proportion d'entre elles a probablement été emportée au loin par le vent. Le faible pourcentage moyen du dépôt trouvé sur la couverture morte dans la parcelle C1, déterminé par CGL de la solution de rinçage des plaquettes de verre (1,42 g i.a./ha) (Tableau 3), et la concentration moyenne comparativement faible (1 heure après la pulvérisation) observée sur les aiguilles (685 ppb comparativement à 1795 ppb dans la parcelle C3) (Tableau 4) étayent cette hypothèse. Il semble que l'émulsifiant Triton® X-100, qui dissout bien la substance toxique et qui est peu volatil, produise un mélange extemporané supérieur dont le dépôt est donc meilleur à condition que le système ne contienne pas de phase organique comme par exemple du Cyclosol.

Les résultats obtenus à partir des données sur le dépôt de produit pulvérisé dans le cas de la préparation n° 3 indiquent que le deuxième traitement a en général été plus réussi et qu'il a produit une meilleure

Tableau 4. Résidus de fénitrothion sur le feuillage des sapins baumiers exposés à deux traitements avec 2 préparations différentes à la dose de 210 g i.a./ha.

Temps écoulé après la pulvérisation	Résidus de fénitrothion (ppb)*	
	Bloc C1 (émulsion à base d'huile)	Bloc C3 (émulsion aqueuse)
	1er traitement	
Avant la pulvérisation	431 (844)	1057 (2073)
1h	600 (1220)	1869 (2620)
3 h	550 (1090)	850 (1520)
6 h	560 (1120)	570 (1030)
12 h	660 (1290)	1450 (2620)
1 d	310 (620)	1110 (2090)
2 d	610 (1340)	800 (1490)
5 d	230 (490)+	710 (1470)
	2e traitement	
Avant la pulvérisation	341 (638)	680 (1329)
1 h	770 (1680)	1720 (3520)
3 h	740 (1590)	1570 (2910)
6 h	820 (1580)	1360 (2440)
12 h	540 (1060)	1250 (2280)
1 d	730 (1480)	890 (1600)
2 d	740 (1430)	1160 (2120)
5 d	380 (790)	640 (1310)

*Les valeurs sans parenthèse représentent la concentration de résidus en masse humide (échantillons tels quels); les valeurs entre parenthèse correspondent aux concentrations de résidus en masse sèche.

+Valeurs correspondant à la concentration 4,5 d environ après la pulvérisation.

densité de gouttelettes et une concentration plus élevée de fénitrothion sur la couverture morte que le premier traitement (Tableau 3). L'analyse des éluats des plaquettes de verre par CGL a montré que la quantité moyenne de fénitrothion atteignant la couverture morte et le pourcentage de produit déposé dans les 2 parcelles pendant 4 traitements étaient faibles (3,08 g i.a./ha et 1,81% respectivement).

La CGL s'est avérée la méthode la plus fiable pour l'évaluation de la concentration du produit déposé sur les unités d'échantillonnage; elle est extrêmement sensible et permet de mesurer directement la concentration d'i.a., alors que dans les 2 autres cas, il fallait doser le colorant ajouté qui servait d'indicateur. Il n'y avait aucun rapport entre les valeurs relatives au dépôt (Tableau 3) obtenues avec les 3 méthodes, sauf que la CGL a donné un pourcentage de produit déposé (moyenne de 4 valeurs) (1,81) sur la couverture morte, plus faible que la colorimétrie (3,56%) et que le dénombrement des taches (4,42%).

En conclusion, l'évaluation du dépôt sur la couverture morte à des endroits choisis au hasard dans la parcelle d'étude chimique avec les 3 techniques (CGL, colorimétrie et dénombrement des taches) a indiqué qu'une fraction seulement de l'insecticide libéré au-dessus du couvert tombait jusqu'aux unités d'échantillonnage sur la couverture morte.

Persistance du fénitrothion

Les études sur le terrain effectuées en 1982 durant la période des épandages d'insecticides ont indiqué que la plupart des échantillons prélevés dans les 2 blocs avant la pulvérisation contenaient des concentrations de fénitrothion décelables, de l'ordre du ppb. La présence de l'insecticide peut s'expliquer par sa persistance* (pouvoir lipophile, faible tension de vapeur [faible taux d'évaporation], absorption, adsorption et transport sur les matrices, dégradation lente [chimique, photochimique, biochimique et microbienne], etc.) ou, très vraisemblablement, par sa dérivation depuis des blocs voisins ayant été traités. Cette dernière hypothèse semble correcte puisque l'épandage opérationnel de fénitrothion a été pratiqué continuellement pendant 3 semaines autour du site expérimental; il est bien possible que la substance ait été emportée vers les blocs expérimentaux sous forme d'embrums et qu'elle ait contaminé les échantillons de feuillage, de sol et de litière. Les variations importantes de la concentration d'ingrédient actif dans les échantillons de feuillage, de litière et de sol pendant la période d'échantillonnage (Tableau 4-6) pourraient très bien être attribuables à cette contamination. Les résultats de l'échantillonnage de substrats provenant du Nouveau-Brunswick effectué avant la pulvérisation au printemps 1983 et les analyses réalisées par la suite tendent fortement à confirmer ce point de vue. Il semble donc plus prudent de ne pas effectuer de pulvérisations expérimentales à proximité des sites de pulvérisation opérationnelle.

Feuillage du sapin baumier

La concentration des résidus de fénitrothion sur le feuillage du sapin baumier est donnée au Tableau 4. La dissipation du produit sur les aiguilles de sapin semble se faire en deux phases. D'après les données, il est évident que la concentration initiale maximale des résidus de fénitrothion sur le feuillage varie en fonction de la préparation pulvérisée. Une heure après la pulvérisation, la concentration (obtenue à partir de l'échantillon tel quel) (1869 ppb pour le premier traitement et 1720 ppb pour le deuxième) était plus élevée dans le cas de la préparation n°3 (fénitrothion + Triton® X-100 + eau) (bloc C3) que dans le cas de la préparation n°1 (600 et 770 ppb) (bloc C1) qui contenait en plus du Cyclosol 63 (Tableau 1). Il est bien possible que les gouttelettes de la préparation 1 se soient rapidement évaporées, à cause de la volatilité du Cyclosol, pendant la chute de 30 m entre le point de libération et le couvert

*Pour être efficace, un pesticide utilisé en forêt doit avoir une certaine persistance, dans la mesure où cette persistance sert à la répression de l'insecte.

Tableau 5. Résidus de fénitrothion dans le litière forestière exposés à deux traitements avec 2 préparations différentes à la dose de 210 g i.a./ha.

Temps écoulé après la pulvérisation	Résidus de fénitrothion (ppb)*	
	Bloc C1 (émulsion à base d'huile)	Bloc C3 (émulsion aqueuse)
	1er traitement	
Avant la pulvérisation	24 (98)	540 (993)
1 h	170 (540)	130 (230)
3 h	110 (310)	80 (200)
6 h	220 (630)	100 (130)
12 h	100 (270)	100 (170)
1 d	130 (410)	70 (120)
2 d	150 (520)	110 (160)
5 d	70 (270)*	50 (180)
	2e traitement	
Avant la pulvérisation	65 (211)	65 (238)
1 h	220 (860)	140 (430)
3 h	250 (970)	290 (880)
6 h	110 (410)	100 (210)
12 h	220 (790)	200 (460)
1 d	270 (970)	120 (320)
2 d	240 (870)	220 (410)
5 d	160 (690)	70 (270)

*Les valeurs sans parenthèse représentent la concentration de résidus en masse humide (échantillons tels quels); les valeurs entre parenthèses correspondent aux concentrations de résidus en masse sèche.

+Valeurs correspondant à la concentration 4,5 d environ après la pulvérisation.

Tableau 6. Résidus de fénitrothion dans le sol de la forêt exposés à deux traitements avec 2 préparations différentes à la dose de 210 g i.a./ha.

Temps écoulé après la pulvérisation	Résidus de fénitrothion (ppb)*	
	Bloc C1 (émulsion à base d'huile)	Bloc C3 (émulsion aqueuse)
	1er traitement	
Avant la pulvérisation	11 (16)	201 (286)
1 h	70 (90)	T -
3 h	90 (110)	480 (600)
6 h	120 (160)	70 (80)
12 h	70 (100)	T -
1 d	140 (190)	T -
2 d	30 (50)	60 (70)
5 d	70 (100)+	190 (280)
	2e traitement	
Avant la pulvérisation	80 (132)	140 (175)
1 h	100 (140)	60 (80)
3 h	80 (120)	170 (240)
6 h	60 (80)	140 (180)
12 h	90 (120)	350 (500)
1 d	130 (190)	70 (100)
2 d	80 (110)	240 (300)
5 d	60 (80)	90 (110)

*Les valeurs sans parenthèse représentent la concentration de résidus en masse humide (échantillons tels quels); les valeurs entre parenthèses correspondent aux concentrations de résidus en masse sèche.

+Valeurs correspondant à la concentration 4,5 d environ après la pulvérisation.

T = traces, 10 ppb, mais 7 ppb (masse humide).

de la forêt. Cette évaporation explique le faible dépôt du produit toxique sur le feuillage. Dans le cas de la préparation n° 3, une évaporation aussi rapide est impossible à cause d'une concentration plus forte de Triton® X-100 (13,7% comparativement à 2,8%, Tableau 1) qui, en plus de ne pas être volatil a tendance à agir comme un cosolvant et à se lier aux molécules du produit toxique par des forces intermoléculaires importantes (liaisons hydrogène, association dipôle-dipôle et dispersion). Il en résulte un dépôt plus important et peut-être aussi une meilleure rétention sur les feuilles.

Cinq jours après le traitement, la concentration de fénitrothion diminuait rapidement: les pertes se sont élevées respectivement à 62 et 50% dans le bloc C1 et à 62 et 63% dans le bloc C3. Cette dissipation rapide suggère que les résidus de fénitrothion trouvés sur le feuillage ne se seraient pas incorporés initialement aux aiguilles à l'échelle moléculaire et qu'ils se dissiperaient donc plus facilement sous l'action de divers processus physiques. Des travaux similaires effectués auparavant (Sundaram et Sundaram, 1981 et 1982) ont confirmé la dissipation initialement rapide du produit chimique sur les aiguilles de conifères.

Avec le temps, le produit chimique aurait pu atteindre un état de dispersion moléculaire dans le feuillage de conifères et s'isoler en quelque sorte des forces qui causent sa dégradation et sa disparition, suivant une baisse curvilinéaire en fonction du temps, ce qui indiquerait une tendance à persister dans les aiguilles. Nous ne savons pas encore avec certitude si le Triton® X-100 favorise ce phénomène ou non. L'écart entre les vitesses de disparition donne à penser que la disparition serait, dans un premier temps, principalement attribuable à l'action de facteurs physiques (volatilisation, lixiviation, photolyse et action des agents climatiques tels l'humidité, la pluie et le vent) et dans un deuxième temps, qui est plus lent, à la dissolution des molécules polaires d'insecticide dans les substance lipophiles, notamment dans les terpènes et dans les cires (polymères d'alcools, composés carbonylés, esters, etc.) que contient le feuillage du sapin. Cette dissolution amène la formation de solutions solides qui sont alors enveloppées dans les cires cuticulaires et qui résistent à la dégradation rapide d'origine physique et à la biodégradation possible qui survient avec le temps (Yule et Duffy, 1972; Sundaram, 1974).

Le Tableau 7 présente les demi-vies ($T_{\frac{1}{2}}$) du produit chimique calculées pour le feuillage. Ces données concordent très bien avec les valeurs trouvées par d'autres chercheurs (Yule et Duffy, 1972; Sundaram, 1974).

Tableau 7. Demi-vies (en jours) du fénitrothion sur le feuillage des sapins, sur la litière forestière et sur le sol forestier.

Préparation	(Fén. + Cyclosol + Triton®X-100 +eau)				(Fén. + Triton®X-100 + eau)			
	1er traitement		2e traitement		1er traitement		2e traitement	
Substrat	ETQ	SE	ETQ	SE	ETQ	SE	ETQ	SE
Feuillage	2,8	3,0	3,0	3,4	2,6	2,5	2,7	2,1
Litière	2,8	2,9	2,8	3,0	2,4	2,2	2,1	2,0
Sol	2,7	3,0	2,9	2,9	2,2	2,5	2,1	2,3

ETQ, échantillon tel quel; SE, séché à l'étuve (105°C pendant 16 h, AOAC, 1955).

Résidus dans la litière forestière

La concentration des résidus de fénitrothion trouvés dans la litière forestière est indiquée au Tableau 5. Les concentrations maximales de fénitrothion dans les blocs C1 et C3 étaient initialement faibles et elles variaient respectivement de 220 à 270 ppb et de 130 à 290 ppb. Les augmentations et les baisses soudaines de la concentration de fénitrothion dans la litière sont difficiles à expliquer. Ces variations ont pu être causées par une augmentation de l'humidité, par des averses, par le ruissellement ou par une réaction métabolique rapide due à la lumière du soleil, ou encore, à la contamination par des embruns contenant de l'insecticide venant d'ailleurs. En outre, la concentration des résidus n'a pas baissé rapidement même si la demi-vie ($T_{\frac{1}{2}}$) des échantillons tels quels variait de 2,1 (bloc C3) à 2,8 jours (bloc C1) (Tableau 7).

La litière forestière, couche organique recouvrant le sol, est formée par l'accumulation d'aiguilles, de rameaux, de tiges, de fleurs, de cônes et d'écorce qui sont graduellement comprimés et dégradés par les microorganismes du sol. Cette matière organique est composée de glucides (cellulose, hémicellulose [unités polyglucuroniques et xylanes]), d'humine, d'acide humique, d'acide fulvique, de composés phénoliques et carboxyliques, de lignine, de composés azotés (protéines, acides aminés, etc.) et de lipides. Non seulement la litière forestière est-elle acide (le pH d'une suspension aqueuse est de 5,4), mais elle fournit aussi une surface fortement adsorbante pour diverses molécules. Il est très probable que les molécules de fénitrothion soient fortement adsorbées sur les particules de litière et qu'elles persistent pendant quelque temps à des concentrations décelables. Le Cyclosol lipophile de la préparation n°1 (bloc C1) favorise d'adsorption sur les particules de litière; ainsi, bien que la différence ne soit pas significative, le fénitrothion persistait plus longtemps dans les échantillons de litière (tels quels) du bloc C1 que dans ceux du bloc C3 ($T_{\frac{1}{2}}$ [moyenne des deux traitements] de 2,8 comparativement à 2,3 jours) (Tableau 7).

Résidus dans le sol forestier

La couverture morte est habituellement considérée comme un récepteur important des substances pulvérisées par voie aérienne. Comme on l'a observé en-dessous de la litière de la forêt, seules de petites quantités de fénitrothion ont atteint la surface du sol. La concentration maximale de fénitrothion (Tableau 6) trouvée dans des échantillons de sol s'élevait à 140 et 130 ppb (bloc C1) et à 480 et 350 ppb (bloc C3). Dans le sol, la demi-vie du fénitrothion variait de 2,1 à 2,7 jours (échantillons tels quels) (Tableau 7). La concentration de fénitrothion n'a pas diminué rapidement, probablement parce qu'il y a eu contamination par des embruns venant d'ailleurs et en partie à cause de l'influence (rétention et pénétration dans la matrice de sol) des additifs présents dans les préparations. Il faut aussi tenir compte de la variabilité inhérente au prélèvement et à l'analyse des échantillons de sol forestier. Après le deuxième traitement, 5 jours après la pulvérisation, les échantillons de sol (tels quels) contenaient 60 ppb (bloc C1) et 90 ppb (bloc C3) avec des variations considérables de la concentration, ce qui indique, malgré une dégradation rapide, la tendance du produit chimique à persister dans le sol en quantités mesurables au-delà de 5 jours. Ces observations laissent croire que les résidus ont pu être liés à des particules, ce qui les empêchait de se dégrader. On n'a trouvé aucune corrélation certaine entre la concentration d'insecticide et la teneur en matière organique du sol; qualitativement, des travaux préliminaires nous permettent de dire qu'une teneur du sol plus élevée en matière organique favorise la persistance. D'autre travaux seront nécessaires pour confirmer cette observation.

Les mécanismes régissant la disparition du fénitrothion de la couverture morte comprennent la volatilisation, la lixiviation par l'eau entraînée à travers le profil du sol, la dégradation par divers processus

physico-chimiques, notamment l'action de la lumière, ainsi que des processus biologiques. Parmi ces exemples, une combinaison de la dégradation chimique et bactérienne et de la volatilisation à partir de la surface du sol ont probablement joué un rôle de premier plan.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Deux nouvelles préparations de fénitrothion contenant l'émulsifiant Triton® X-100 ont été mises au point à l'Institut et on a testé sur le terrain leur efficacité contre la tordeuse des bourgeons de l'épinette, leur impact environnemental et leur comportement chimique dans l'environnement. Les préparations ont été pulvérisées par voie aérienne à la dose utile, sur deux blocs de 50 ha situés près de Charlo, N.-B. Pendant l'étude, on a prélevé et analysé des échantillons de divers substrats forestiers (feuillage de conifères, litière et sol) pour étudier le devenir de l'insecticide.

Les additifs (eau, Cyclosol et Triton® X-100) des nouveaux mélanges extemporanés ont joué un rôle important dans la production de la gamme de gouttelettes et du dépôt caractéristiques sur les unités d'échantillonnage avec carte Kromekote® et plaquettes de verre. La densité de gouttelettes, le DMN et le DMV variaient d'une préparation à l'autre et même d'un traitement à l'autre avec la même préparation.

Tous les échantillons de feuillage, de litière et de sol prélevés avant la pulvérisation contenaient des quantités décelables de fénitrothion dont la présence en tant que contaminant étaient due soit à la persistance inhérente (caractère lipophile, tension de vapeur et biodégradabilité faibles) du produit chimique, soit à des embruns provenant de blocs voisins où l'on procédait à l'épandage opérationnel de l'insecticide.

La concentration des résidus de fénitrothion dans les échantillons variait suivant le type de préparation pulvérisée. La concentration de fénitrothion trouvée dans les échantillons de sol et de litière était faible et persistait au-delà de la période d'échantillonnage, probablement en raison de la nature lipophile du produit chimique et de la matrice litière/sol. En outre, le type de sol/litière, le teneur en matière organique, le taux d'humidité, le pH, etc., ont influé considérablement sur la persistance de l'insecticide. Des concentrations relativement élevées de fénitrothion ont été interceptées et retenues par les aiguilles de sapin, ce qui indique la tendance naturelle de ces dernières à accumuler le produit pulvérisé. Malgré la courte demi-vie du fénitrothion, son taux de dissipation était irrégulier. Le fénitrothion a semblé plus stable dans l'environnement; on ignore si c'est parce qu'il est omniprésent ou parce qu'il est introduit indirectement dans les blocs sous forme d'embruns venant d'ailleurs.

Les additifs de la préparation ont contribué significativement à l'amélioration du dépôt du fénitrothion sur les feuilles et de sa persistance. La présence dans la préparation n°1 d'un adjuvant volatile et de faible viscosité comme le Cyclosol 63 (24%) en plus du Triton® X-100 (3%) a donné lieu à un dépôt foliaire et à une persistance plus faible de l'insecticide dans le bloc C1 que dans le bloc C3 où l'on a utilisé la préparation n°3 contenant du fénitrothion, de l'eau et un pourcentage plus élevé de Triton® X-100 (10,7%). Il est probable que le Triton® X-100 qui est partiellement hydrophile et partiellement lipophile, ait agi non seulement comme émulsifiant, mais aussi comme solvant et comme adhésif pour le fénitrothion, surtout à des concentrations élevées. En outre, comme sa volatilité et sa tension superficielle sont faibles et que sa viscosité et son point d'ébullition sont élevés, le Triton® X-100 a favorisé une plus grande pénétration de l'ingrédient actif à travers les cuticles lipoidiques des aiguilles de sapin baumier, ce qui a permis au produit chimique de persister plus longtemps.

REMERCIEMENTS

La présente étude a été effectuée grâce à la coopération et à l'aide précieuse de plusieurs personnes à qui les auteurs sont extrêmement reconnaissants. Une partie des données analytiques a été produite grâce à des travaux effectués sous contrat. Les auteurs tiennent à remercier C. Wiesner et P. Silk du New Brunswick Research and Productivity Council de leur coopération et de leur aide qui est venue à point. La générosité de la Forest Protection Limited qui a fourni l'avion et les pilotes a aussi été grandement appréciée. L'aide de M. B.L. Cadogan et de son personnel à l'IRRF a aussi été très utile tout au long du programme d'échantillonnage sur le terrain; ils ont très volontiers compilé pour nous certaines des données présentées au Tableau 2. A. Sundaram nous a fourni, au prix d'un travail ardu, les données nécessaires relatives aux gammes de dimension des gouttelettes et à la densité du dépôt (Tableau 3). Nous avons aussi apprécié l'aide fourni par M. E.G. Kettela du CRFM au cours des travaux sur le terrain.

RÉFÉRENCES

A.O.A.C. 1955. Official Methods of Analysis (8th ed.), *Assoc. of Official Anal. Chemicals*, Washington, D.C., 1008 p.

Randall, A.P. 1980. A Simple Device for Collecting Aerial Spray Deposition from Calibration Trials and Spray Operations. *Env. Can., For. Serv. Bi-Monthly Res. Notes* 30(5):23.

Spitzer, W.O. 1982. Report of the New Brunswick Task Force on the Environment and Reye's Syndrome. *Clinical and Investigative Medicine* 5(23):203-214.

Sundaram, K.M.S. 1974. Distribution and Persistence of Fenitrothion Residues in Foliage, Soil and Water in Larose Forest. *Env. Can. For. Serv. Chem. Cont. Res. Inst. Inf. Rept.* CC-X-64, 43 p.

Sundaram, K.M.S.; Sundaram, A. 1981. Effect of Additives on the Persistence of Aminocarb in Conifer Foliage. *Env. Can., Can. For. Serv. Res. Notes* 1(3): 18-21.

Sundaram, K.M.S.; Sundaram, A. 1982. Influence of Formulation on Droplet Size, Deposit Concentration and Persistence of Fenitrothion in Conifers Following a Simulated Aerial Application. *Env. Can., Can. For. Serv. Res. Notes* 2(1): 2-5.

Yule, W.N.; Duffy, J.R. 1972. The Persistence and Fate of Fenitrothion Insecticide in a Forest Environment. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 8:10-17.